

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-287583

(43)Date of publication of application : 02.11.1993

(51)Int.Cl.

C25D 5/54

C25D 7/00

H05K 3/18

H05K 3/42

H05K 3/46

(21)Application number : 04-085434

(71)Applicant : OKUNO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 07.04.1992

(72)Inventor : YAMATO SHIGERU

OOHARADA AKIYOSHI

TADAKOSHI MITSUAKI

(54) METHOD FOR DIRECTLY FORMING ELECTROPLATING LAYER ON NON-ELECTROCONDUCTIVE MATERIAL SURFACE

(57)Abstract:

PURPOSE: To make an insulating part electroconductive only by an electrolytic copper plating process without necessitating an electroless copper plating process.

CONSTITUTION: Processes are as follows. The non-electroconductive material is treated by an alkaline permanganate solution to form a manganese oxide layer on the surface. Next, the non-electroconductive material is dipped into an aq. catalyst solution containing at least one kind of palladium, platinum, gold, silver and copper and at least one kind of nitrogen-containing sulfur compounds composed of thiourea and its derivative. The non-electroconductive material is reduction treated by an alkaline solution containing at least one kind of sodium borohydride, sodium hypophosphite, hydrazine and dimethyl amine borane. Next, the non-electroconductive material is activated and an electroplating layer is formed on the non-electroconductive material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The plating approach of the non-conductive ingredient characterized by processing a non-conductive ingredient at the following process : (One) non-conductive ingredient is processed with an alkaline permanganate solution. the non-conductive ingredient from a process and the (2) above-mentioned (1) process in which resemble the front face and a manganic acid ghost layer is made to form -- palladium -- The process immersed in the catalyst water solution containing at least one sort of the nitrogen-containing sulfur compound which consists of platinum, gold, silver, at least one sort and thiourea of a copper salt, and its derivative, (3) The non-conductive ingredient from the above-mentioned (2) process Sodium borohydride, The process which carries out reduction processing with the alkaline solution containing at least one sort of sodium hypophosphite, a hydrazine, and dimethylamine borane, (4) The process which activates the non-conductive ingredient from the above-mentioned (3) process, and process which makes an electroplating layer form in a non-conductive ingredient from the (5) above-mentioned (4) process.

[Claim 2] The plating approach which has the metal ion concentration in the catalyst water solution in (2) processes within the limits of 0.1 - 10 g/l, and has nitrogen-containing sulfur compound concentration within the limits of 1-4 mols to one mol of metal ions in the plating approach according to claim 1.

[Claim 3] The plating approach that nitrogen-containing sulfur compounds are either thiourea, thioacetamide, thiosemicarbazide and dimethyl thiourea in the plating approach according to claim 2.

[Claim 4] a double-sided printed wiring board -- or -- a multilayer printed wiring board -- the following - a process -- processing -- things -- the description -- ** -- carrying out -- a printed wired board -- a through hole -- plating -- an approach -- : -- (-- one --) -- perforation -- carrying out -- having washed -- a printed wired board -- an alkaline permanganate solution -- processing -- The process which makes a manganic acid ghost layer form in the non-conductive part of a through hole wall, (2) The printed wired board from the above-mentioned (1) process Palladium, platinum, gold, The process immersed in the catalyst water solution containing at least one sort of the nitrogen-containing sulfur compound which consists of silver, at least one sort and thiourea of a copper salt, and its derivative, (3) The printed wired board from the above-mentioned (2) process Sodium borohydride, The process which carries out reduction processing with the alkaline solution containing at least one sort of sodium hypophosphite, a hydrazine, and dimethylamine borane, (4) The process which carries out etching washing of the copper foil part of the printed wired board from the above-mentioned (3) process with the oxidizing quality water solution containing over cure acid chloride or a sulfuric-acid-hydrogen peroxide, And the process which activates the through hole part of the printed wired board from the (5) above-mentioned (4) process and the process which makes an electroplating layer form in the through hole part of the printed wired board from the (6) above-mentioned (5) process.

[Claim 5] The plating approach which has the metal ion concentration in the catalyst water solution in (2) processes within the limits of 0.1 - 10 g/l, and has nitrogen-containing sulfur compound concentration within the limits of 1-4 mols to one mol of metal ions in the plating approach according to

claim 4.

[Claim 6] The plating approach that nitrogen-containing sulfur compounds are either thiourea, thioacetamide, thiosemicarbazide and dimethyl thiourea in the plating approach according to claim 5.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of making a direct electroplating layer forming in the through hole of a printed wired board in more detail, about the approach of making a direct electroplating layer forming in a non-conductive ingredient front face.

[0002] In this specification, that it is with "%" shall mean "weight %."

[0003]

[Description of the Prior Art] As an approach of performing through hole plating to a printed wired board, the subtractive process is mainly adopted. By this approach, after flow-izing an insulating part by the substrate which pasted up copper foil on the facing and the inside which consist of an insulating base material depositing thin non-electrolytic copper plating into the insulating part inside a drilling opium poppy and a hole, a thick copper coat is formed by electrolytic copper plating, the flow between copper foil is secured, and an electrical circuit is created.

[0004] This approach is an approach that the dependability already established technically is high, and has the track record which has continued being used for about 20 years. However, this approach makes indispensable the electroless deposition process which needs a complicated head end process, in order to attain flow-ization of an insulating part. formalin with toxicity high as a reducing agent which the plating liquid used at this electroless deposition process is [reducing agent] that in which autolysis nature is strongly, and needs [reducing agent] strict control of bath, and deposits copper -- it is necessary to use it -- further -- **** -- it has various faults, such as requiring long duration also for obtaining a thin copper coat.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, without needing the non-electrolytic copper plating process used as the big skill constraint in a conventional method, this invention enables flow-ization of an insulating part only according to an electrolytic copper plating process, and sets it as the main purposes to aim at improvement in productivity by simplification of down stream processing, compaction of the processing time, improvement of work environment, etc.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention person found out that the above-mentioned purpose could be attained, when adopting combining a specific process, as a result of repeating research wholeheartedly in view of the present condition of the above techniques. Moreover, the combination of this specific process found out the useful thing, also when making a direct electrolytic copper deposit form in a common non-conductive ingredient.

[0007] That is, this invention offers the following approach.;

The Plating Approach of Non-conductive Ingredient Characterized by Processing Non-conductive Ingredient at the Following Process : 1 Process (1) Non-conductive Ingredient with Alkaline Permanganate Solution. the non-conductive ingredient from a process and the (2) above-mentioned (1) process in which resemble the front face and a manganic acid ghost layer is made to form -- palladium --

The process immersed in the catalyst water solution containing at least one sort of the nitrogen-containing sulfur compound which consists of platinum, gold, silver, at least one sort and thiourea of a copper salt, and its derivative, (3) The non-conductive ingredient from the above-mentioned (2) process Sodium borohydride, The process which carries out reduction processing with the alkaline solution containing at least one sort of sodium hypophosphite, a hydrazine, and dimethylamine borane, (4) The process which activates the non-conductive ingredient from the above-mentioned (3) process, and process which makes an electroplating layer form in a non-conductive ingredient from the (5) above-mentioned (4) process.

[0008] 2 The plating approach which has the metal ion concentration in the catalyst water solution in (2) processes within the limits of 0.1 - 10 g/l, and has nitrogen-containing sulfur compound concentration within the limits of 1-4 mols to one mol of metal ions in the plating approach given in the above-mentioned term 1.

[0009] 3 The plating approach that nitrogen-containing sulfur compounds are either thiourea, thioacetamide, thiosemicarbazide and dimethyl thiourea in the plating approach given in the above-mentioned term 2.

[0010] 4 Double-sided Printed Wiring Board -- or -- Multilayer Printed Wiring Board -- Following -- Process -- Processing -- Things -- the Description -- ** -- Carrying Out -- Printed Wired Board -- through Hole -- Plating -- Approach -- : -- (-- One --) -- Perforation -- Carrying Out -- Having Washed -- Printed Wired Board -- Alkaline Permanganate Solution -- Processing -- The process which makes a manganic acid ghost layer form in the non-conductive part of a through hole wall, (2) The printed wired board from the above-mentioned (1) process Palladium, platinum, gold, The process immersed in the catalyst water solution containing at least one sort of the nitrogen-containing sulfur compound which consists of silver, at least one sort and thiourea of a copper salt, and its derivative, (3) The printed wired board from the above-mentioned (2) process Sodium borohydride, The process which carries out reduction processing with the alkaline solution containing at least one sort of sodium hypophosphite, a hydrazine, and dimethylamine borane, (4) The process which carries out etching washing of the copper foil part of the printed wired board from the above-mentioned (3) process with the oxidizing quality water solution containing over cure acid chloride or a sulfuric-acid-hydrogen peroxide, And the process which activates the through hole part of the printed wired board from the (5) above-mentioned (4) process and the process which makes an electroplating layer form in the through hole part of the printed wired board from the (6) above-mentioned (5) process.

[0011] 5 The plating approach which has the metal ion concentration in the catalyst water solution in (2) processes within the limits of 0.1 - 10 g/l, and has nitrogen-containing sulfur compound concentration within the limits of 1-4 mols to one mol of metal ions in the plating approach given in the above-mentioned term 4.

[0012] 6 The plating approach that nitrogen-containing sulfur compounds are either thiourea, thioacetamide, thiosemicarbazide and dimethyl thiourea in the plating approach given in the above-mentioned term 5.

[0013] this invention approach can make a direct electrolytic copper deposit form in the insulating part of the through hole of a general non-conductive ingredient front face, a double-sided printed-circuit board, and a multilayer printed circuit board etc. However, sequential explanation is performed to below for every process by making formation of the direct electrolytic copper deposit to the through hole insulation part of a double-sided printed-circuit board or a multilayer printed circuit board into an example.

[0014] In the swelling this invention approach, swelling processing of the printed-circuit board (henceforth a test specimen) perforated and washed is first carried out according to a conventional method. Although not limited, especially the swelling processing conditions will be as follows if the example is given.

[0015]
glycol ether system solvent 50 - 900 ml/l -- more -- desirable -- 100 - 300 ml/l A sodium hydroxide 1 - 50 g/l -- more -- desirable -- 5 - 30 g/l A surfactant Optimum dose processing temperature 20-80 degrees

C -- more -- desirable -- 40-70-degree-C processing time 1 - 10 minutes -- more -- desirable -- 2-7 a part -- permanganate solution **** -- subsequently according to a conventional method, the etching processing by the permanganate solution is presented with a test specimen. Although etching processing conditions are not limited especially, either, it will be as follows if the example is given.

[0016]

KMnO₄ Or NaMnO₄ More preferably 20 to 100 g/l 40 - 60 g/l KOH or NaOH 5 - 50 g/l -- more -- desirable -- 30 - 40 g/l A surfactant Optimum dose processing temperature More preferably 50-95 degrees C 70-90-degree-C processing time 1 - 15 minutes -- more -- desirable -- 2-8 a part -- a conventional method -- **** -- the test specimen which swelling processing was carried out and received the etching processing by the permanganate solution, although neutralization processing is carried out succeeding and the formed manganic acid ghost layer is removed In order to increase the amount of adsorption of a catalyst metal ion on the occasion of the continuing catalyst processing, it is made to remain as it is in this invention.

[0017] catalyst water-solution **** -- it is immersed in the catalyst water solution which subsequently contains at least one sort of the nitrogen-containing sulfur compound which consists a test specimen of palladium, platinum, gold, silver, at least one sort and thiourea of a copper salt, and its derivative. As a salt of a catalyst metal, water-soluble salts, such as a chloride, a sulfate, a nitrate, a nitrite, and a cyanide salt, are raised. Moreover, as a derivative of thiourea, thioacetamide, thio semi KABAJO, dimethyl thiourea, etc. are illustrated. The concrete liquid presentation and concrete conditions for catalyst water-solution processing are as follows [outline].

[0018]

A catalyst metal ion 0.1 - 10 g/l -- a 0.2 -5 g/l nitrogen-containing sulfur compound more preferably As opposed to one mol of metal ions 1-4 mols more Preferably 1.5-3-mol processing temperature More preferably 5-50 degrees C 10-30-degree-C processing time 0.1 - 10 minutes -- more -- desirable -- 1-3 It sets. a part -- this invention -- While it adsorbs on the copper foil front face of a substrate strongly and at least one sort of the nitrogen-containing sulfur compound which the catalyst water solution was made to contain prevents a deposit of the catalyst metal to a copper foil top, adsorption in the manganic acid ghost layer of a catalyst metal ion is promoted remarkably.

[0019] reduction **** -- reduction processing is carried out with the alkaline water solution which subsequently contains the reducing agent which consists a test specimen of at least one sort of a sodium borohydride, sodium hypophosphite, a hydrazine, and dimethylamine borane. As an alkaline salt to be used, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, sodium phosphate, sodium acetate, etc. are raised. The concrete liquid presentation and concrete conditions for reduction processing are as follows [outline].

[0020]

A reducing agent 0.5 - 20 g/l -- more -- desirable -- 1 - 10 g/l An alkaline salt 0 - 10 g/l -- 0.5 -5 g/l processing temperature more preferably More preferably 20-60 degrees C 30-50-degree-C processing time 0.5 - 10 minutes -- more -- desirable -- 1-5 The catalyst metal ion adsorbed at the process of the account of a quota becomes possible [performing direct electroplating] in this process, without performing nonelectrolytic plating, since it is returned to a pure conductive metal.

[0021] software etching **** -- subsequently according to a conventional method, software etching processing is presented with a test specimen. Although software etching processing liquid and its condition are not limited especially, either, it will be as follows if the example is given.

[0022]

Persulfate type Sodium persulfate Or ammonium persulfate It is 100 - 200 g/l more preferably 50 to 300 g/l. Sulfuric acid (98%) It is 5 - 20 ml/l more preferably zero to 50 ml/l. Processing temperature It is 20-30 degrees C more preferably 10-40 degrees C. Processing time 0.5-3 a part -- more -- desirable -- 1-2 a part -- Sulfuric-acid-hydrogen-peroxide type A sulfuric acid (98%) 10 - 150 ml/l -- 30 to 100 ml/l more preferably A hydrogen peroxide (35%) 30 - 200 ml/l -- 50 to 150 ml/l more preferably Stabilizer Optimum dose Processing temperature 10-50 degree C -- more -- desirable -- 20-40 degrees C The processing time 0.5 - 5 minutes -- more -- desirable -- 1-3 a part -- activation **** -- subsequently

according to a conventional method, activation is presented with a test specimen. especially the thing to which activation liquid and its condition are also limited -- <TXF FR=0011 HE=010 WI=080 LX=1100 LY=2150> -- although there is nothing, it will be as follows if the example is given.

[0023]

sulfuric acid (98%) 10-150ml/l. -- more -- desirable -- 50 - 100 ml/l Processing temperature 10-30 degrees C -- more -- desirable -- 15-25 degrees C The processing time 0.1-3 a part -- more -- desirable -- 0.5-1 a part -- electroplating **** -- subsequently according to a conventional method, electroplating processing is presented with a test specimen. Although not limited, an electroplating processing bath and especially the processing conditions will be as follows if the example is given.

[0024]

Copper-sulfate plating bath Copper sulfate More preferably 40 to 100 g/l 60 - 80 g/l A sulfuric acid 100 - 300 g/l -- more -- desirable -- 150 - 250 g/l A chlorine ion 30 - 100 mg/l -- more -- desirable -- 40 - 80 mg/l A brightener Optimum dose Processing temperature 10-40 degrees C -- more -- desirable -- 15-30 degrees C Cathode current density 0.5 - 10 A/dm² -- more -- desirable -- 1 - 5 A/dm² Pyrophosphoric-acid plating bath Copper pyrophosphate It is 60 - 80 g/l more preferably 50 to 100 g/l. Potassium pyrophosphate It is 250 - 400 g/l more preferably 200 to 500 g/l. Aqueous ammonia (28%) 1 - 7 ml/l -- two to 4 ml/l more preferably A brightener Optimum dose It is 50-60 degrees C more preferably the processing temperature of 40-70 degrees C. Cathode current density 0.5 - 8 A/dm² -- more -- desirable -- 1 - 5 A/dm² this invention approach is applicable also to formation of the direct electrolytic copper deposit to the common non-conductive ingredient which does not have a copper foil coat.

[0025]

[Effect of the Invention] According to this invention, a direct electrolytic copper deposit can be formed in a non-conductive ingredient front face, without passing through a non-electrolytic copper plating process. Therefore, since time amount until it results in formation of an electrolytic copper deposit is shortened by about 1 / 3 as compared with the conventional method which makes a non-electrolytic copper plating process indispensable, the profits on industry are very large.

[0026]

[Example] An example is shown below and the place by which it is characterized [of this invention] is clarified further.

[0027] After processing FR-4 substrate which carried out example 1 hole dawn for 5 minutes at 60 degrees C among the alkaline solution (swelling liquid) containing a water soluble solvent and a surfactant, it processed for 8 minutes at 80 degrees C among the water solution (permanganic acid etching reagent) which rinses and contains 50g [l.] potassium permanganate and sodium-hydroxide 20 g/l.

[0028] After fully rinsing the substrate processed as mentioned above, it was immersed in the catalytic liquid containing palladium-chloride 1 g/l, hydrochloric-acid 1 ml/l, and dimethyl thiourea 1 g/l for 3 minutes at 25 degrees C. Subsequently, the substrate was rinsed and it processed for 2 minutes at 50 degrees C with the reduction liquid containing dimethylamine borane 10 g/l and sodium-hydroxide 5 g/l. Subsequently, a substrate is rinsed, etching washing of the copper foil part is carried out for 1 minute at 25 degrees C among the water solution (software etching reagent) containing sodium persulfate 200 g/l and sulfuric-acid 10 ml/l, after being activated for about 30 seconds with the activity liquid containing sulfuric-acid 50 ml/l, the following copper-sulfate plating bath is used, and they are the temperature of 25 degrees C, and cathode-current-density 2.5 A/dm². Electroplating was performed for 5 minutes to the bottom of a condition.

[0029]

Copper sulfate 80 g/l sulfuric acid 180 g/l chlorine ion Copper-sulfate brightener for 50 mg/l printed wired boards 2.5 ml/l (a trademark "top RUCHINA 81-HL" and made in Okuno Drug industry) After the completion of plating, the through hole wall of a substrate was completely covered by the coppering coat.

[0030] After having carried out swelling processing of the FR-4 substrate which carried out example 2 hole dawn like the example 1, carrying out permanganic acid etching and fully rinsing, it was immersed

in the catalytic liquid containing palladium-chloride 1 g/l, a 1ml [/l.] hydrochloric acid, and thiourea 1 g/l for 3 minutes at 25 degrees C. Subsequently, the substrate was rinsed and it processed for 3 minutes at 50 degrees C with the reduction liquid containing sodium hypophosphite 10 g/l and sodium-hydroxide 2 g/l. Subsequently, a substrate is rinsed, etching washing of the copper foil part is carried out for 30 seconds at 30 degrees C among the water solution (software etching reagent) containing hydrogen-peroxide 50 ml/l, sulfuric-acid 100 ml/l, and a little stabilizing agent, the copper-sulfate plating bath same after being activated for about 30 seconds with the activity liquid containing sulfuric-acid 50 ml/l as an example 1 is used, and they are the temperature of 25 degrees C, and cathode-current-density 2.5 A/dm². Electroplating was performed for 1 minute to the bottom of a condition.

[0031] After the completion of plating, the through hole wall of a substrate was completely covered by the coppering coat.

[0032] After having carried out swelling processing of the FR-4 substrate which carried out example 3 hole dawn like the example 1, carrying out permanganic acid etching and fully rinsing, it was immersed in the catalytic liquid containing sulfuric-acid palladium 1 g/l, a 1ml [/l.] sulfuric acid, and thioacetamide 2 g/l for 1 minute at 35 degrees C. Subsequently, the substrate was rinsed and it processed for 2 minutes at 50 degrees C with the reduction liquid containing sodium-borohydride 5 g/l and sodium-hydroxide 10 g/l. Subsequently, a substrate is rinsed, etching washing of the copper foil part is carried out for 30 seconds at 30 degrees C among the water solution (software etching reagent) containing hydrogen-peroxide 50 ml/l, sulfuric-acid 100 ml/l, and a little stabilizing agent, the copper-sulfate plating bath same after being activated for about 30 seconds with the activity liquid containing sulfuric-acid 50 ml/l as an example 1 is used, and they are the temperature of 25 degrees C, and cathode-current-density 2.5 A/dm². Electroplating was performed for 1 minute to the bottom of a condition.

[0033] After the completion of plating, the through hole wall of a substrate was completely covered by the coppering coat.

[0034] The ten-layer multilayer substrate with an example 4 thickness of 3.2mm was used, and it processed like the example 2.

[0035] After the plating processing for 1 minute, the through hole wall of a substrate was completely covered by the coppering coat.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-287583

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 5/54				
7/00	J			
H 0 5 K 3/18	B	7511-4E		
3/42	B	7511-4E		
3/46	N	6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-85434	(71)出願人	591021028 奥野製薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号
(22)出願日	平成4年(1992)4月7日	(72)発明者	大和 茂 大阪府大阪市城東区成育4-7-3
		(72)発明者	大原田 明美 大阪府守口市寺方本通1-12
		(72)発明者	只腰 光章 大阪府大阪市鶴見区今津南2-1-9
		(74)代理人	弁理士 三枝 英二 (外4名)

(54)【発明の名称】 非導電性材料表面に電気メッキ層を直接形成する方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】無電解銅メッキ工程を必要とすることなく、電気銅メッキ工程のみによって絶縁性部分の導通化を可能とする方法を提供する。

【構成】下記の工程で処理する。非導電性材料をアルカリ性過マンガン酸塩溶液により処理し、その表面にマンガン酸化物層を形成させる。次にこの非導電性材料をパラジウム、白金、金、銀および銅の塩の少なくとも1種とチオ尿素およびその誘導体からなる含窒素硫黄化合物の少なくとも1種とを含む触媒水溶液に浸漬する。次にこの非導電性材料を水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジンおよびジメチルアミンボランの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液により還元処理する。次にこの非導電性材料を活性化する。次にこの非導電性材料に電気メッキ層を形成させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】非導電性材料を下記の工程で処理することを特徴とする非導電性材料のメッキ方法：

(1) 非導電性材料をアルカリ性過マンガン酸塩溶液により処理し、その表面にマンガン酸化物層を形成させる工程、(2) 上記(1)工程からの非導電性材料をパラジウム、白金、金、銀および銅の塩の少なくとも1種とチオ尿素およびその誘導体からなる含窒素硫黄化合物の少なくとも1種とを含む触媒水溶液に浸漬する工程、

(3) 上記(2)工程からの非導電性材料を水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジンおよびジメチルアミンボランの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液により還元処理する工程、(4) 上記(3)工程からの非導電性材料を活性化する工程、および(5) 上記(4)工程からの非導電性材料に電気メッキ層を形成させる工程。

【請求項2】請求項1に記載のメッキ方法において、

(2) 工程における触媒水溶液中の金属イオン濃度が、 $0.1 \sim 10 \text{ g/l}$ の範囲内にあり、含窒素硫黄化合物濃度が、金属イオン1モルに対し1~4モルの範囲内に

あるメッキ方法。

【請求項3】請求項2に記載のメッキ方法において、含窒素硫黄化合物がチオ尿素、チオアセトアミド、チオセミカルバジドおよびジメチルチオ尿素のいずれかであるメッキ方法。

【請求項4】両面プリント配線板或いは多層プリント配線板を下記の工程で処理することを特徴とするプリント配線板のスルーホールメッキ方法：

(1) 穴開けして洗浄したプリント配線板をアルカリ性過マンガン酸塩溶液により処理し、スルーホール内壁の非導電性部分にマンガン酸化物層を形成させる工程、

(2) 上記(1)工程からのプリント配線板をパラジウム、白金、金、銀および銅の塩の少なくとも1種とチオ尿素およびその誘導体からなる含窒素硫黄化合物の少なくとも1種とを含む触媒水溶液に浸漬する工程、(3) 上記(2)工程からのプリント配線板を水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジンおよびジメチルアミンボランの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液により還元処理する工程、(4) 上記(3)工程からのプリント配線板の銅箔部分を過加硫酸塩または硫酸一過酸化水素を含む酸化性水溶液によりエッチング洗浄する工程、および(5) 上記(4)工程からのプリント配線板のスルーホール部分を活性化する工程、および(6) 上記(5)工程からのプリント配線板のスルーホール部分に電気メッキ層を形成させる工程。

【請求項5】請求項4に記載のメッキ方法において、

(2) 工程における触媒水溶液中の金属イオン濃度が、 $0.1 \sim 10 \text{ g/l}$ の範囲内にあり、含窒素硫黄化合物濃度が、金属イオン1モルに対し1~4モルの範囲内に

【請求項6】請求項5に記載のメッキ方法において、含窒素硫黄化合物がチオ尿素、チオアセトアミド、チオセミカルバジドおよびジメチルチオ尿素のいずれかであるメッキ方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非導電性材料表面に直接電気メッキ層を形成させる方法に関し、さらに詳しくはプリント配線板のスルーホールに直接電気メッキ層を形成させる方法に関する。

【0002】本明細書において、“％”とあるのは、“重量％”を意味するものとする。

【0003】

【従来技術とその問題点】プリント配線板に対してスルーホールメッキを行なう方法としては、主としてサブトラクティブ法が採用されている。この方法では、絶縁性基材からなる表面材および内面に銅箔を接着した基板を穴明けし、穴内部の絶縁性部分に薄い無電解銅メッキを析出させることにより絶縁性部分を導通化した後、電気銅メッキにより厚い銅皮膜を形成して、銅箔間の導通を確保し、電気回路を作成する。

【0004】この方法は、すでに技術的に確立された信頼性の高い方法であり、約20年使用され続けてきた実績を有している。しかしながら、この方法は、絶縁性部分の導通化を図るために、複雑な前処理工程を必要とする無電解メッキ工程を必須とする。この無電解メッキ工程で使用するメッキ液は、自己分解性が強いので、厳密な浴管理を必要とし、また銅を析出させる還元剤として毒性の高いホルマリンを使用する必要がある、さらに極く薄い銅皮膜を得るにも長時間を要するなどの種々の欠点を有している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、従来法における大きな技術的制約となっていた無電解銅メッキ工程を必要とすることなく、電気銅メッキ工程のみによって絶縁性部分の導通化を可能とし、処理工程の簡略化、処理時間の短縮、作業環境の改善などにより、生産性の向上を図ることを主な目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の様な技術の現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、特定の工程を組合わせて採用する場合には、上記の目的を達成し得ることを見出した。また、この特定工程の組合せは、一般の非導電性材料に直接電気銅メッキ層を形成させる場合にも、有用であることを見出した。

【0007】即ち、本発明は、下記の方法を提供するものである；

1 非導電性材料を下記の工程で処理することを特徴とする非導電性材料のメッキ方法：

50 (1) 非導電性材料をアルカリ性過マンガン酸塩溶液に

より処理し、その表面にマンガン酸化物層を形成させる工程、(2)上記(1)工程からの非導電性材料をパラジウム、白金、金、銀および銅の塩の少なくとも1種とチオ尿素およびその誘導体からなる含窒素硫黄化合物の少なくとも1種とを含む触媒水溶液に浸漬する工程、

(3)上記(2)工程からの非導電性材料を水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジンおよびジメチルアミンボランの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液により還元処理する工程、(4)上記(3)工程からの非導電性材料を活性化する工程、および(5)上記(4)工程からの非導電性材料に電気メッキ層を形成させる工程。

【0008】2 上記項1に記載のメッキ方法において、(2)工程における触媒水溶液中の金属イオン濃度が、0.1~10g/lの範囲内にあり、含窒素硫黄化合物濃度が、金属イオン1モルに対し1~4モルの範囲内にあるメッキ方法。

【0009】3 上記項2に記載のメッキ方法において、含窒素硫黄化合物がチオ尿素、チオアセトアミド、チオセミカルバジドおよびジメチルチオ尿素のいずれかであるメッキ方法。

【0010】4 両面プリント配線板或いは多層プリント配線板を下記の工程で処理することを特徴とするプリント配線板のスルーホールメッキ方法：

(1)穴開けして洗浄したプリント配線板をアルカリ性過マンガン酸塩溶液により処理し、スルーホール内壁の非導電性部分にマンガン酸化物層を形成させる工程、

(2)上記(1)工程からのプリント配線板をパラジウム、白金、金、銀および銅の塩の少なくとも1種とチオ尿素およびその誘導体からなる含窒素硫黄化合物の少なくとも1種とを含む触媒水溶液に浸漬する工程、(3)

上記(2)工程からのプリント配線板を水素化ホウ素ナ*

グリコールエーテル系溶剤 50~900ml/l、より好ましくは100~300ml/l

水酸化ナトリウム 1~50g/l、より好ましくは5~30g/l

界面活性剤 適量

処理温度 20~80℃、より好ましくは40~70℃

処理時間 1~10分、より好ましくは2~7分

過マンガン酸塩溶液処理

次いで、供試材を常法に従って過マンガン酸塩溶液によるエッチング処理に供する。エッチング処理条件も、特※40

KMnO₄ または NaMnO₄ 20~100g/l、より好ましくは40~60g/l

KOH または NaOH 5~50g/l、より好ましくは30~40g/l

界面活性剤 適量

処理温度 50~95℃、より好ましくは70~90℃

処理時間 1~15分、より好ましくは2~8分

従来法では、膨潤処理され、過マンガン酸塩溶液によるエッチング処理を受けた供試材は、引続き中和処理されて、形成されたマンガン酸化物層を除去されるが、本発明においては、引続く触媒処理に際して触媒金属イオンの吸着量を増大させるために、そのまま残存させる。★50

*トリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジンおよびジメチルアミンボランの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液により還元処理する工程、(4)上記(3)工程からのプリント配線板の銅箔部分を過硫酸塩または硫酸一過酸化水素を含む酸化性水溶液によりエッチング洗浄する工程、および(5)上記(4)工程からのプリント配線板のスルーホール部分を活性化する工程、および(6)上記(5)工程からのプリント配線板のスルーホール部分に電気メッキ層を形成させる工程。

【0011】5 上記項4に記載のメッキ方法において、(2)工程における触媒水溶液中の金属イオン濃度が、0.1~10g/lの範囲内にあり、含窒素硫黄化合物濃度が、金属イオン1モルに対し1~4モルの範囲内にあるメッキ方法。

【0012】6 上記項5に記載のメッキ方法において、含窒素硫黄化合物がチオ尿素、チオアセトアミド、チオセミカルバジドおよびジメチルチオ尿素のいずれかであるメッキ方法。

【0013】本発明方法は、一般の非導電性材料表面、両面プリント配線基板および多層プリント配線基板のスルーホールの絶縁性部分などに直接電気銅メッキ層を形成させることができる。但し、以下においては、両面プリント配線基板或いは多層プリント配線基板のスルーホール絶縁性部分への直接電気銅メッキ層の形成を例として、各工程毎に順次説明を行なう。

【0014】膨潤

本発明方法においては、まず、穴開けし、洗浄したプリント配線基板(以下供試材という)を常法に従って膨潤処理する。膨潤処理条件は、特に限定されるものではないが、その一例を挙げれば、下記の通りである。

【0015】

※に限定されるものではないが、その一例を挙げれば、下記の通りである。

【0016】

★【0017】触媒水溶液処理

次いで、供試材を、パラジウム、白金、金、銀および銅の塩の少なくとも1種とチオ尿素およびその誘導体からなる含窒素硫黄化合物の少なくとも1種とを含む触媒水溶液に浸漬する。触媒金属の塩としては、塩化物、硫酸

5

6

塩、硝酸塩、亜硝酸塩、シアン化物塩などの水溶性塩があげられる。また、チオ尿素の誘導体としては、チオアセトアミド、チオセミカバジド、ジメチルチオ尿素など*

*が例示される。触媒水溶液処理に際しての具体的な液組成および条件は、大要以下の通りである。

【0018】

触媒金属イオン	0.1 ~ 10g/l、より好ましくは0.2 ~ 5g/l
含窒素硫黄化合物	金属イオン1モルに対して、1 ~ 4モル、より好ましくは1.5 ~ 3モル
処理温度	5 ~ 50℃、より好ましくは10 ~ 30℃
処理時間	0.1 ~ 10分、より好ましくは1 ~ 3分

本発明においては、触媒水溶液に含有させた含窒素硫黄化合物の少なくとも1種が、基板の銅箔表面に強く吸着されて銅箔上への触媒金属の析出を防止するとともに、触媒金属イオンのマンガノ酸化物層への吸着を著しく促進する。

※の少なくとも1種からなる還元剤を含むアルカリ性水溶液により還元処理する。使用するアルカリ性塩としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、酢酸ナトリウムなどがあげられる。還元処理に際しての具体的な液組成および条件は、大要以下の通りである。

【0020】

次いで、供試材を、水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジンおよびジメチルアミンボラン※

還元剤	0.5 ~ 20g/l、より好ましくは1 ~ 10g/l
アルカリ性塩	0 ~ 10g/l、より好ましくは0.5 ~ 5g/l
処理温度	20 ~ 60℃、より好ましくは30 ~ 50℃
処理時間	0.5 ~ 10分、より好ましくは1 ~ 5分

前記の工程で吸着された触媒金属イオンは、この工程において、純粋な導電性金属に還元されるので、無電解めっきを行なうことなく、直接電気鍍金を行なうことが可能となる。

★次いで、供試材を常法に従ってソフトエッチング処理に供する。ソフトエッチング処理液およびその条件も、特に限定されるものではないが、その具体例を挙げれば、下記の通りである。

【0021】ソフトエッチング処理

★ 【0022】

過硫酸塩タイプ

過硫酸ナトリウム

または過硫酸アンモニウム	50 ~ 300g/l、より好ましくは100 ~ 200g/l
硫酸 (98%)	0 ~ 50ml/l、より好ましくは5 ~ 20ml/l
処理温度	10 ~ 40℃、より好ましくは20 ~ 30℃
処理時間	0.5 ~ 3分、より好ましくは1 ~ 2分

硫酸-過酸化水素タイプ

硫酸 (98%)	10 ~ 150ml/l、より好ましくは30 ~ 100ml/l
過酸化水素 (35%)	30 ~ 200ml/l、より好ましくは50 ~ 150ml/l
安定剤	適量
処理温度	10 ~ 50℃、より好ましくは20 ~ 40℃
処理時間	0.5 ~ 5分、より好ましくは1 ~ 3分

活性化処理

☆ないが、その具体例を挙げれば、下記の通りである。

次いで、供試材を常法に従って活性化処理に供する。活

【0023】

性化処理液およびその条件も、特に限定されるものではない

硫酸 (98%)	10 ~ 150ml/l、より好ましくは50 ~ 100ml/l
処理温度	10 ~ 30℃、より好ましくは15 ~ 25℃
処理時間	0.1 ~ 3分、より好ましくは0.5 ~ 1分

電気メッキ処理

◆るものではないが、その具体例を挙げれば、下記の通りである。

次いで、供試材を常法に従って電気メッキ処理に供す

【0024】

る。電気メッキ処理浴および処理条件は、特に限定され

硫酸銅メッキ浴

硫酸銅	40 ~ 100g/l、より好ましくは60 ~ 80g/l
硫酸	100 ~ 300g/l、より好ましくは150 ~ 250g/l
塩素イオン	30 ~ 100mg/l、より好ましくは40 ~ 80mg/l

7

8

光沢剤	適量
処理温度	10~40℃、より好ましくは15~30℃
陰極電流密度	0.5~10A/dm ² 、より好ましくは1~5 A/dm ²
ピロリン酸メッキ浴	
ピロリン酸銅	50~100g/l、より好ましくは60~80g/l
ピロリン酸カリウム	200~500g/l、より好ましくは250~400g/l
アンモニア水(28%)	1~7ml/l、より好ましくは2~4ml/l
光沢剤	適量
処理温度	40~70℃、より好ましくは50~60℃
陰極電流密度	0.5~8A/dm ² 、より好ましくは1~5 A/dm ²

本発明方法は、銅箔層を有しない一般の非導電性材料への直接電気銅メッキ層の形成にも、適用できる。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、無電解銅メッキ工程を経ることなく、非導電性材料表面に直接電気銅メッキ層を形成することができる。従って、電気銅メッキ層の形成に至るまでの時間が、無電解銅メッキ工程を必須とする従来法に比して、約1/3程度に短縮されるので、産業上の利益は、極めて大きい。

【0026】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

【0027】実施例1

穴明けしたFR-4基板を水溶性溶剤と界面活性剤を含むアルカリ性溶液（膨潤液）中60℃で5分間処理した後、水洗して過マンガン酸カリウム50g/lと水酸化ナトリウム20g/lとを含む水溶液（過マンガン酸エッチング液）中80℃で8分間処理した。

【0028】上記の様に処理した基板を十分に水洗した後、塩化パラジウム1g/l、塩酸1ml/lおよびジメチルチオ尿素1g/lを含む触媒液に25℃で3分間浸漬した。次いで、基板を水洗し、ジメチルアミンボラン10g/lおよび水酸化ナトリウム5g/lを含む還元液により50℃で2分間処理した。次いで、基板を水洗し、過硫酸ナトリウム200g/lおよび硫酸10ml/lとを含む水溶液（ソフトエッチング液）中25℃で1分間その銅箔部分をエッチング洗浄し、硫酸50ml/lを含む活性液により約30秒間活性化した後、下記の硫酸銅メッキ浴を使用して、温度25℃、陰極電流密度2.5A/dm²の条件下に5分間電気メッキを行なった。

【0029】

硫酸銅	80g/l
硫酸	180g/l
塩素イオン	50mg/l
プリント配線板用	

硫酸銅光沢剤 2.5ml/l
（商標“トッパルチナ81-HL”、奥野製薬工業（株）製）

メッキ完了後に、基板のスルーホール内壁は、完全に銅*50

*メッキ皮膜で覆われていた。

【0030】実施例2

穴明けしたFR-4基板を実施例1と同様にして膨潤処理し、過マンガン酸エッチングし、十分に水洗した後、塩化パラジウム1g/l、塩酸1ml/lおよびチオ尿素1g/lを含む触媒液に25℃で3分間浸漬した。次いで、基板を水洗し、次亜リン酸ナトリウム10g/lおよび水酸化ナトリウム2g/lを含む還元液により50℃で3分間処理した。次いで、基板を水洗し、過酸化水素50ml/l、硫酸100ml/lおよび少量の安定化剤を含む水溶液（ソフトエッチング液）中30℃で30秒間その銅箔部分をエッチング洗浄し、硫酸50ml/lを含む活性液により約30秒間活性化した後、実施例1と同様の硫酸銅メッキ浴を使用して、温度25℃、陰極電流密度2.5A/dm²の条件下に1分間電気メッキを行なった。

【0031】メッキ完了後に、基板のスルーホール内壁は、完全に銅メッキ皮膜で覆われていた。

【0032】実施例3

穴明けしたFR-4基板を実施例1と同様にして膨潤処理し、過マンガン酸エッチングし、十分に水洗した後、硫酸パラジウム1g/l、硫酸1ml/lおよびチオアセトアミド2g/lを含む触媒液に35℃で1分間浸漬した。次いで、基板を水洗し、水素化ホウ素ナトリウム5g/lおよび水酸化ナトリウム10g/lを含む還元液により50℃で2分間処理した。次いで、基板を水洗し、過酸化水素50ml/l、硫酸100ml/lおよび少量の安定化剤を含む水溶液（ソフトエッチング液）中30℃で30秒間その銅箔部分をエッチング洗浄し、硫酸50ml/lを含む活性液により約30秒間活性化した後、実施例1と同様の硫酸銅メッキ浴を使用して、温度25℃、陰極電流密度2.5A/dm²の条件下に1分間電気メッキを行なった。

【0033】メッキ完了後に、基板のスルーホール内壁は、完全に銅メッキ皮膜で覆われていた。

【0034】実施例4

厚さ3.2mmの10層多層基板を使用して、実施例2と同様にして処理を行なった。

【0035】1分間のメッキ処理後には、基板のスルーホール内壁は、完全に銅メッキ皮膜で覆われていた。